

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-311642

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 2001-111245

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.2001

(72)Inventor : SUGIURA SUSUMU

ITO KOICHI

SHIMIZU KOJI

(54) POLYESTER RESIN FOR TONER AND FULL COLOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester resin for toner suitable for use in an oilless fixing system in an electrophotographic process, an electrostatic printing process, an electrostatic recording process, etc., and to provide a full color toner excellent in anti-offsetting property, fixability and transparency.

SOLUTION: The polyester resin has $\geq 60\%$ transmittance at 800 nm when 5 mass% carnauba wax is contained and the maximum molecular weight of the polyester resin in its molecular weight distribution is in the range of 100,000-2,000,000. The full color toner contains the polyester resin, carnauba wax and colorants and has $\geq 40\%$ transmittance at 800 nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-311642

(P2002-311642A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5		3 3 1
9/09			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-111245 (P2001-111245)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成13年4月10日 (2001. 4. 10)	(72) 発明者	杉浦 将 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	伊藤 弘一 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	清水 浩二 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用ポリエステル樹脂、及びフルカラートナー

(57) 【要約】

【課題】 電子写真法、静電印刷法、静電記録法等における、オイルを用いない定着システムに好適に使用することができる、トナー用ポリエステル樹脂、及び、非オフセット性、定着性、透明性に優れたフルカラートナーの提供。

【解決手段】 カルナバワックス5質量%含有時の800nmにおける透過率が60%以上であり、分子量分布における最大分子量が10万～200万の範囲にあるトナー用ポリエステル樹脂、及び、当該トナー用ポリエステル樹脂、カルナバワックス、及び着色剤を含有し、800nmでの透過率が40%以上であるフルカラートナー。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルナバワックス5質量%含有時の800nmにおける透過率が60%以上であり、分子量分布における最大分子量が10万～200万の範囲にあるトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項2】 全酸成分100モル部に対して1～30モル部の3価以上の多価アルコール成分を含有するとともに、全酸成分100モル部に対し30～100モル部の芳香族ジオール成分を含有し、ガラス転移温度が55～65℃、軟化温度が105～120℃である、請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項3】 請求項1または2記載のトナー用ポリエステル樹脂、カルナバワックス、及び着色剤を含有し、800nmでの透過率が40%以上であるフルカラートナー。

【請求項4】 定着工程でオイルを必要としない、請求項3記載のフルカラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられるポリエステル樹脂、およびフルカラートナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 静電荷像より恒久的な顕像を得る方法においては、光導電性感光体または静電記録体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像した後これを定着する。定着は光導電性感光体または静電記録体上に現像によって得られたトナー像を紙やフィルム上に直接融着させるか、または紙やフィルム上にトナー像を転写した後これを転写シート上に融着させることによって行われる。トナー像の融着は溶剤蒸気との接触、加圧及び加熱によって行われる。加熱方式には電気オープンまたはフラッシュ方式による無接触加熱方式と加熱ローラーによる圧着加熱方式があるが、定着工程の高速化が要請されている最近では主として後者が用いられている。

【0003】 乾式現像方式で使用されるトナーとしては、1成分系トナーと2成分系トナーがある。2成分系トナーは、まず樹脂、着色剤、荷電制御剤、およびその他必要な添加剤を熔融混練して十分に分散させた後、粗粉碎、次いで微粉碎して、所定の粒度範囲に分級して製造される。1成分系トナーは上記2成分系トナーの各成分の他に磁性鉄粉を添加して同様に製造される。

【0004】 トナーの製造に用いられる樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル系樹脂等が知られているが、これら樹脂はトナー中の主成分であるため、トナーに要求される性能の大部分を支配する。そのためトナー用樹脂には、トナー製造時における熔融混練工程での着色剤の分散性や、粉碎工

2

程での粉碎性に優れること等が要求され、また、トナーの使用時において、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および電氣的性質に優れる等、多様な性能が要求される。

【0005】 さらに、カラー画像を得るためには、上述の現像工程において、3～4色のトナー（フルカラートナー）を紙等に付着させ、ついで定着工程において、これらトナーを熔融混合させながら発色させ、定着させなければならない。すなわち、フルカラートナー用樹脂には、優れた透明性が必要であるとともに、優れた定着性（熔融流動性）が必要である。

【0006】 また、定着工程においては、トナーのオフセット現象を防止する必要があるが、そのために樹脂の架橋化や高分子量化を行うと、定着性が低下する傾向にある。そこで、特にフルカラーコピーにおいては、複写機の定着ローラー表面にシリコン系等のオイルを塗布することで、オフセットを防止する手段が用いられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、定着工程においてオイルを使用すると、トナーが定着した紙等にオイルが付着するため、トナー像を定着させた後、さらに捺印や文字を紙等に記入することが困難になることがあった。さらに、プリンターの小型化及び高速化に伴い、定着システムのオイルフリー化が望まれている。

【0008】 本発明の目的は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法等における、オイルを用いない定着システムに好適に使用することができる、トナー用ポリエステル樹脂を提供することであり、さらに、非オフセット性、定着性、透明性に優れたフルカラートナーを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討した結果、特定の物性を有するポリエステル樹脂が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】 すなわち、本発明は、カルナバワックス5質量%含有時の800nmにおける透過率が60%以上であり、分子量分布における最大分子量が10万～200万の範囲にあるトナー用ポリエステル樹脂に関するものであり、当該樹脂、カルナバワックス、及び着色剤を含有し、800nmでの透過率が40%以上であるフルカラートナーに関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、カルナバワックス5質量%含有時の800nmにおける透過率が60%以上である必要がある。これは、この条件下における透過率が60%未満であると、トナーの非オフセット性と透明性を両立させることが難しいため、オイルを用いない定着システムの適用が困難となる傾向にあるためである。より好ましくは、70%以上

(3)

3

である。

【0012】また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、分子量分布における最大分子量が10万～200万の範囲にある必要がある。

【0013】これは、最大分子量が10万未満であると、トナーの非オフセット性が低下する傾向にあるためである。好ましくは20万以上である。また、最大分子量が200万を超えると、トナーの透明性が低下する傾向にある。好ましくは100万以下である。

【0014】本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、3価以上の多価アルコール成分を全酸成分100モル部に対して1～30モル部の範囲で含有するのが好ましい。

【0015】これは、3価以上の多価アルコール成分の含有量を1モル部以上とすることによって、トナーの非オフセット性がさらに優れたものとなる傾向にあるためである。より好ましくは5モル部以上である。また、30モル部以下とすることによって、トナーの耐ブロッキング性がより優れたものとなる傾向にある。より好ましくは25モル部以下である。

【0016】3価以上の多価アルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサテトラロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等を挙げることができる。これらは、必要に応じて単独で使用しても、複数組み合わせ使用しても良いが、中でも、ペンタエリスリトールやトリメチロールプロパンが、透明性を損なわず非オフセット性を向上できる傾向にあり、好ましい。

【0017】また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、芳香族ジオール成分を全酸成分100モル部に対して30～100モル部の範囲で含有するのが好ましい。

【0018】これは、芳香族ジオール成分の含有量を30モル部以上とすることによって、トナーの耐ブロッキング性がさらに優れたものとなる傾向にあるためである。より好ましくは40モル部以上である。また、100モル部以下とすることによって、ポリエステル樹脂重合時の反応性、およびトナーの耐ブロッキング性がさらに優れたものとなる傾向にある。より好ましくは90モル部以下である。

【0019】芳香族ジオール成分としては、例えば、ポリオキシエチレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-ポリオキシエチレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-

4

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。これらは、必要に応じて単独で使用しても、複数組み合わせ使用しても良いが、中でも、 $2.1 \leq n \leq 8$ であるポリオキシプロピレン(n)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンや、 $2.0 \leq n \leq 3.0$ であるポリオキシエチレン(n)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用すると、トナーの耐ブロッキング性が特に向上する傾向にあり好ましい。

【0020】また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂には、構成成分として脂肪族ジオール成分を含有させることができる。樹脂重合時に脂肪族ジオールを使用すると、反応性(縮重合反応速度)が向上する傾向にある。

【0021】脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA等を挙げることができる。これらは、必要に応じて単独で使用しても、複数組み合わせ使用しても良いが、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオールを使用すると、トナーの定着性がより向上する傾向にあり好ましい。

【0022】また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂には、2価カルボン酸および/または3価以上の多価カルボン酸が構成成分として含有される。

【0023】2価カルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、及びこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステル、および、これらの酸無水物等を挙げることができる。また、3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、および、これらの酸無水物等を挙げることができる。

【0024】これらは、得られるポリエステル樹脂のガラス転移温度等とのバランスを考慮して、それぞれ単独で使用しても、複数組み合わせ使用しても良いが、中でも、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸がトナーの定着性の点で好ましく、トリメリット酸および/または酸無水物が非オフセット性の点で好ましい。

(4)

5

【0025】本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造においては、上記成分を反応容器に投入し、加熱昇温して、エステル化反応、又はエステル交換反応を行う。次いで、常法に従って該反応で生じた水又はアルコールを除去する。その後引き続き重合反応を実施するが、このとき150mmHg（20kPa）以下の真空下でジオール成分を留出除去させながら縮重合を行う。また、エステル化反応、エステル交換反応、縮重合時には、チタンブトキシaid、ジブチルスズオキシaid、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等を触媒として用いることができる。

【0026】重合温度、触媒量については特に限定されるものではないが、高温で副生物として発生する脂肪族ジオール成分を低減させるためには、比較的反応温度が低い領域でも反応する触媒を選択することが好ましい。例えば、三酸化アンチモン、チタンブトキシaid、そしてジブチルスズオキシaidが好適に使用される。

【0027】また、ゲル化成分を有するポリエステル樹脂を製造する場合には、高真空下でジオール成分を留出除去させながら、縮重合を進めてゆく課程でゲル化反応が生じ、反応系内の粘度が急激に上昇するので、この粘度上昇に対応しながら、反応系内の真空度を調整してゲル化反応を制御するのが好ましく、所望の粘度に到達した時に反応系内の圧力を常圧に戻し、窒素により加圧して反応容器より樹脂を取り出すのが好ましい。

【0028】本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度が55～65℃の範囲であることが好ましい。これは、ガラス転移温度を55℃以上とすることによって、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、57℃以上である。また、ガラス転移温度を65℃以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは、63℃以下である。

【0029】また、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、軟化温度が105～120℃の範囲であることが好ましい。これは、軟化温度を105℃以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、110℃以上である。また、軟化温度を120℃以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは、115℃以下である。

【0030】さらに、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、酸価が0.5～20mg KOH/gの範囲であることが好ましい。これは、酸価を0.5mg KOH/g以上とすることによって、トナーの画像安定性が良好となる傾向にあるためである。また、酸価を20mg KOH/g以下とすることによって、トナーの耐湿性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、18mg KOH/g以下である。

【0031】本発明のポリエステル樹脂と、カルナバワック

6

ス、及び着色剤を配合することによって、フルカラートナーを得ることができる。

【0032】カルナバワックスは、フルカラートナーの非オフセット性を向上させるための成分であり、トナー中に1～10質量%の範囲で含有させるのが好ましい。これは、カルナバワックスの含有量を1質量%以上とすることによって、トナーの非オフセット性が向上する傾向にあるためである。好ましくは、3質量%以上である。また、10質量%以下とすることによって、トナーの透明性が優れる傾向にあるためである。好ましくは、8質量%以下である。

【0033】本発明のフルカラートナーには、着色剤が配合される。着色剤としては、有彩色の染料や、レーキ系縮合アゾ顔料、レーキ系縮合ジアゾ顔料が使用される。本発明において使用される着色剤は、特に限定されるものではない。着色剤の使用量は、トナー中で0.1～10質量%の範囲であることが好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、8質量%以下である。

【0034】また、本発明のフルカラートナーには、帯電量の調整および帯電安定性の付与を目的として荷電制御剤を配合させることができる。トナーを負極性にする荷電制御剤としては、例えば、含金属モノアゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、4級アンモニウム塩、ニトロイミダゾール誘導体等を挙げることができ、中でも含金属モノアゾ染料が好ましい。これらは複数組み合わせ用いても良い。これらの負極性を示す荷電制御剤の使用量は、トナー中で0.1～3質量%の範囲であることが好ましい。より好ましくは0.4質量%以上であり、2.5質量%以下である。

【0035】トナーを正極性にする荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体を挙げることができ、中でもニグロシン染料が好ましい。これらは複数組み合わせ用いても良い。これらの正極性を示す荷電制御剤の使用量は、トナー中で0.1～5質量%の範囲であることが好ましい。より好ましくは、0.4質量%以上であり、4.5質量%以下である。さらに、必要に応じて、上述した負極性の荷電制御剤と正極性の荷電制御剤とを複数組み合わせ使用しても良い。

【0036】さらに、本発明のフルカラートナーには、必要に応じて流動性向上剤を配合させることができる。流動性向上剤としては、例えば、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウ

(5)

7

ム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げることができる。中でもシリカの微粉末が特に好ましい。これら流動性向上剤の使用量は、トナー中で0.05～0.7質量%の範囲であることが好ましい。より好ましくは0.1質量%以上であり、0.6質量%以下である。

【0037】また、本発明のフルカラートナーには、必要に応じて上記以外の添加剤を配合させることができる。

例えば、離型剤を使用することによって、ヒートローラーとの離型性を良好とし、非オフセット性を改善することができる。離型剤としては、例えば、ポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、アミドワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボン、シリコンオイル等を挙げることができる。

【0038】本発明のフルカラートナーは、800nmでの透過率が40%以上である必要がある。これは、透過率が40%未満であると、画像をOHPシートに定着させた場合において、投影される画像が暗くなる等の不具合が生じる傾向にあるためである。より好ましくは、60%以上である。

【0039】本発明のフルカラートナーは、上述のポリエステル樹脂、カルナバワックス、着色剤等を例えば二軸押出機で熔融混練した後、これを微粉碎することによって得ることができる。

【0040】この混練は、ポリエステル樹脂の軟化温度に対して、-10～40℃の温度差の条件下で行うのが好ましい。この温度条件で混練すると、着色剤や荷電制御剤等がトナー中に均一に分散する傾向にある。特に好ましい温度差は-5℃以上であり、30℃以下である。

【0041】また、本発明のフルカラートナーの平均粒径は、5～15μmの範囲であることが好ましい。これは、平均粒径を5μm以上とすることによって、フルカラートナーの収率を高めることができる傾向にあり、15μm以下とすることによって、高精細画像となる傾向にあるためである。より好ましくは、6μm以上であり、13μm以下である。

【0042】本発明のフルカラートナーは、非オフセット性、定着性、透明性に優れたものであり、オイルを用いない定着システムにおいても好適に使用することができるものである。

【0043】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、実施例に示した樹脂の評価方法を以下に示す。

【0044】(1) 軟化温度T₄

島津製作所社製フローテスターCFT-500を用いて、1mmφ×10mmのノズル、荷重294N、昇温速度3℃/minの等速昇温下で、サンプル1.0g中

8

の4mmが流出したときの温度を測定した。

【0045】(2) ガラス転移温度T_g

示差走査熱量計を用いて、昇温速度5℃/minにおけるチャートのベースラインと吸熱カーブの接線との交点からの測定した。

【0046】(3) 酸価AV

KOH溶液による滴定法にて測定した。

【0047】(4) 最大分子量

GPCチャートにおける、最も高分子量側のピークのスタート値を求めた。

【0048】(5) 透過率

(ポリエステル樹脂) ポリエステル樹脂95質量部とカルナバワックス(東洋ペトロライト社製、カルナバワックス1号)5質量部とを二軸押出機(池貝製作所社製、PCM29)を用いて120℃で熔融混練して得られた試料をOHPシートに挟み、プレス(条件:温度:180℃、圧力:980kPa、時間:2min)して、フィルムを得た。このフィルムの800nmでの透過率を紫外可視分光光度計(島津製作所社製UV-2400PC)を用いて測定した。

【0049】(フルカラートナー) 市販複写機(シャープ社製SF-7850)の改造機でテストチャートをOHPシートに複写した。OHPシートに定着したトナーの800nmでの透過率を紫外可視分光光度計(島津製作所社製UV-2400PC)を用いて測定し、トナーの透明性を以下の基準で評価した。

◎: 60%以上(透明性が非常に優れる。)

○: 40～60%(透明性が優れる。)

△: 20～40%(透明性がやや劣る。)

×: 20%以下(透明性が劣る。)

【0050】(6) 定着性

市販複写機(シャープ社製SF-7850)の改造機でテストチャートを複写し、定着部を通さずにトナーの乗った普通紙を取り出した。このテスト紙をローラー速度100mm/sec、ニップ幅8.0mmに設定した温度可変定着ローラーに通した。普通紙に定着されたトナーに、セロハン粘着テープ(ニチバン製No.415)を貼付し、ついで剥離した後の画像濃度の減衰率(定着率)を測定した。ローラーの温度を上昇させ、定着率が90%を超えた温度を最低定着温度とした。

○: 最低定着温度が140℃以下(定着性が優れる。)

△: 最低定着温度が150℃以下(定着性がやや劣る。)

×: 最低定着温度が150℃以上(定着性が劣る。)

【0051】(7) 非オフセット性

上述の定着性試験において温度を上げていった時、トナーが熱ローラーに付着し始めた温度を測定した。

◎: 付着開始温度が200℃以上(非オフセット性が非常に優れる。)

○: 付着開始温度が180℃以上(非オフセット性が優

(6)

9

れる。)

△：付着開始温度が160℃以上（非オフセット性がやや劣る。）

×：付着開始温度が160℃未満（非オフセット性が劣る。）

【0052】（8）光沢

定着性試験と同様な条件で普通紙に定着させたトナーの光沢をハンディ光沢計（日本電色工業社製PG-1：75度）を用いて測定した。

◎：40GU以上（光沢が非常に優れる。）

○：30GU以上（光沢が優れる。）

△：20GU以上（光沢がやや劣る。）

×：20GU未満（光沢が劣る。）

【0053】〔実施例1〕表1に示される仕込み組成に従って、モノマー及び全酸成分に対して500ppmのジブチルスズオキシドを蒸留塔備え付けの反応容器に投入＊

仕込み組成	実施例					
	A	B	C	D	E	F
テレフタル酸	94	93	93	97	100	100
アジピン酸	6	7	7	3	-	-
ビスフェノール A PO 付加物	40	40	40	30	40	50
ビスフェノール A EO 付加物	-	-	-	-	-	50
エチレングリコール	53	55	60	80	50	-
トリメチロールプロパン	10	10	10	5	15	30

（表中の数字は重量部）

・ビスフェノール A PO 付加物：ポリオキシプロピレン-（2，0）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン
 ・ビスフェノール A EO 付加物：ポリオキシエチレン-（2，0）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン

【0055】

※ ※ 【表2】

樹脂組成(分析値)	実施例					
	A	B	C	D	E	F
テレフタル酸	95	93	94	97	100	100
アジピン酸	5	7	6	3	-	-
ビスフェノール A PO 付加物	40	39	40	29	40	48
ビスフェノール A EO 付加物	-	-	-	-	-	49
エチレングリコール	52	53	58	73	47	-
トリメチロールプロパン	9	9	8	5	14	29
特性値	A	B	C	D	E	F
T _g (℃)	57.2	58.5	58.9	55.2	64.4	58.0
T ₄ (℃)	113	118	120	105	118	107
AV(℃)	11.7	8.2	3.3	4.4	11.0	0.5
Mw(peak start 値)	299,000	1,085,000	1,350,000	161,000	1,090,000	193,000
透過率(800nm)	82.5	65.3	60.5	89.5	72.7	83.3

（表中の樹脂組成の数字は重量部）

【0056】また、得られたポリエステル樹脂89質量部、フタロシアン銅（大日精化社製）5質量部、カルナバワックス（東洋ペトロライト社製、カルナバワックス1号）5質量部、負帯電性の荷電制御剤（オリエント化学社製E-85）1重量部をヘンシェルミキサーで30分間混合し、得られた混合物を二軸押出機（池貝製作所社製、PCM29）で熔融混練した。熔融混練は内温を樹脂の軟化温度に設定して行った。混練後、冷却しトナー

＊した。次いで、攪拌回転数を24rpm、反応系内温度265℃の条件でエステル化反応を行った。エステル化反応は、水が留出しなくなった時点で終了させた。さらに、反応系内の温度を230℃に保ち、反応容器内の真空度を約40分かけて1.0mmHg以下となるよう減圧し、反応系からジオール成分を留出させ、樹脂が所望の軟化温度となるまで縮合反応を行った。反応とともに、系内の粘度が徐々に上昇しはじめ、所望の軟化温度に相当する粘度となった時点で反応系を常圧に戻し、加熱を停止した後、反応物を窒素により加圧して約2時間かけて取り出し、2時間かけて徐々に冷却し、ポリエステル樹脂A～Fを得た。樹脂組成（分析値）及び特性値を表2に示す。

【0054】

【表1】

魂を得、ジェットミル微粉碎機で微粉碎し、分級機でトナーの粒径を整え、粒径を7μmとした。得られた微粉末に対して、0.25質量%のシリカ（日本アエロジル社製、R-972）を加え、ヘンシェルミキサーで混合し付着させ、トナーTA～TFを得た。トナーTA～TFのトナー特性を表3に示す。

【0057】

【表3】

(7)

11

12

		実施例					
		TA	TB	TC	TD	TE	TF
定着特性	定着性	○	○	△	○	○	○
	非オフセット性	○	◎	◎	△	◎	△
外観	光沢	◎	△	△	◎	○	◎
	透明性	◎	△	△	◎	○	◎
	透過率(800nm)	62.1	38.9	34.8	65.9	55.2	60.3

【0058】〔比較例1〕実施例1と同一条件でポリエステル樹脂G～Kを得た。これらの仕込み組成、樹脂組成、及び特性値を表4、表5に示す。

* 【0059】

【表4】

* 10

	比較例				
	G	H	I	J	K
テレフタル酸	95	95	100	100	100
アジピン酸	5	5	-	-	-
ビスフェノール A PO 付加物	20	40	30	50	-
ビスフェノール A EO 付加物	-	-	-	50	110
エチレングリコール	90	55	80	-	-
トリメチロールプロパン	10	15	10	40	-

(表中の数字は重量部)

・ビスフェノール A PO 付加物:ポリオキシプロピレン-(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
 ・ビスフェノール A EO 付加物:ポリオキシエチレン-(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

【0060】

※ ※ 【表5】

組成分析	G	H	I	J	K
テレフタル酸	94	95	100	100	100
アジピン酸	6	5	-	-	-
ビスフェノール A PO 付加物	19	38	29	47	-
ビスフェノール A EO 付加物	-	-	-	49	109
エチレングリコール	80	50	71	-	-
トリメチロールプロパン	9	15	9	38	-
特性値	G	H	I	J	K
T _g (°C)	54.7	57.0	54.3	48.0	62.2
T ₄ (°C)	118	130	100	102	107
AV(°C)	3.4	4.9	6.1	0.8	0.3
M _w (peak start 値)	2,194,000	3,628,000	95,000	92,000	89,000
光線透過率(800nm)	42.7	35.3	93.5	79.1	80.3

(表中の樹脂組成の数字は重量部)

【0061】さらに、得られたポリエステル樹脂G～Kを用いて、実施例1と同一条件でトナーTG～TKを得た。トナー特性を表6に示す。

★ 【0062】

【表6】

★

		比較例				
		TG	TH	TI	TJ	TK
定着特性	定着性	△	×	○	○	△
	非オフセット性	◎	◎	×	×	×
外観	光沢	×	×	○	△	△
	透明性	×	×	○	△	△
	光線透過率(800nm)	15.2	13.1	58.3	35.6	36.4

【0063】実施例から明らかなように、本発明のトナー用 50 ポリエステル樹脂は、透明性に優れ、さらに、これを用

(8)

13

いたフルカラートナーは、定着工程でオイルを使用しなくても非オフセット性や定着性に優れていた。

【0064】一方、本発明の条件を満たさない比較例では、透明性、非オフセット性、定着が両立されなかった。

【0065】

14

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明のトナー用ポリエステル樹脂、及びフルカラートナーは、電子写真法、静電印刷法、静電記録法等における、オイルを用いない定着システムに好適に使用することができるものであり、工業上非常に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA14 EA06
EA07 EA10 FB01